

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-153479

(43)Date of publication of application : 16.06.1995

(51)Int.Cl. H01M 8/24

(21)Application number : 05-297977

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 29.11.1993

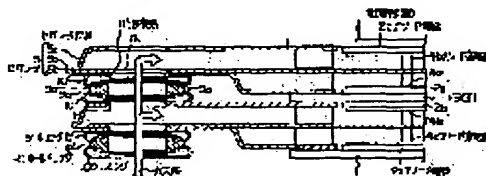
(72)Inventor : HIRATA HARUHIKO
SHIMIZU YASUSHI

(54) FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the reliability of the gas seal of a manifold section and invariably provide a stable power generating function.

CONSTITUTION: An insulating manifold ring 6' is tapered so that the outer periphery side is set thinner than the inner periphery side, and the tapered faces are airtightly sealed to metal ring-like members 10, 10' airtightly arranged on the peripheral edge face of the through hole 9 of a separator 5 by brazing 8a or by bonding with a high-temperature adhesive. A separator group 5 for forming a fuel gas passage 7a on one principal plane side and an oxidant gas passage 7b on the other principal plane is provided between unit fuel cells 3, 3' each sandwiching an electrolyte plate 1 with a pair of electrode layers 2a, 2b from both principal planes side.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-153479

(43) 公開日 平成7年(1995)6月16日

(51) Int. Cl.⁶

H 0 1 M 8/24

識別記号

序内整理番号

S. 9444-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-297977

(22) 出願日 平成5年(1993)11月29日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 平田 東彦

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 清水 康

神奈川県横浜市鶴見区末広町2の4 株式

会社東芝京浜事業所内

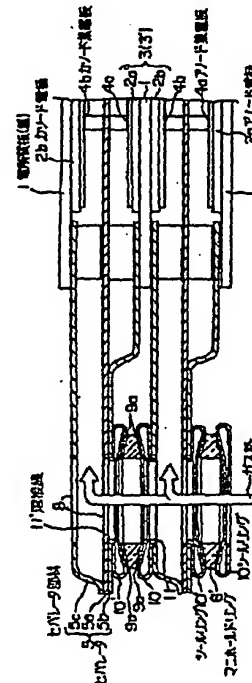
(74) 代理人 弁理士 須山 佐一

(54) 【発明の名称】 燃料電池

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 マニホールド部のガスシールの信頼性を向上させ、常に安定した発電機能を呈する燃料電池。

【構成】 絶縁性のマニホールディング6'が、内周側に較べて外周側を薄く設定したテーパ付けされ、かつこのテーパ付け面をセパレータ5の貫通孔9周縁面に、気密に配設した金属製リング状部材10、10'面にろう付け8aもしくは高温接着剤による接合で気密封止されており；電解質板1を両主面側から一対の電極層2a、2bで挟む構成の単位燃料電池3、3'間に、一主面側に燃料系ガス流路7aを、他主面側に酸化剤系ガス流路7bを形成するためのセパレータ群5を介在させて成る積層型の燃料電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質板を両主面側から一対の電極層で挟む構成の単位燃料電池間に、一主面側に燃料系ガス流路を、他主面側に酸化剤系ガス流路を形成するためのセパレータを介在させて成る積層型の燃料電池本体と、前記セパレータの厚さ方向に貫通する孔を介して燃料系ガス流路、酸化剤系ガス流路にそれぞれ気密に連通する絶縁性のマニホールディングとを具備する燃料電池において、

前記絶縁性のマニホールディングは内周側に較べて外周側を薄くテーパ付けされ、かつこのテーパ付け面をセパレータの貫通孔周縁面に気密に配設した金属製リング状部材面にろう付けもしくは高温接着剤による接合で気密封止されていることを特徴とする燃料電池。

【請求項2】 電解質板を両主面側から一対の電極層で挟む構成の単位燃料電池間に、一主面側に燃料系ガス流路を、他主面側に酸化剤系ガス流路を形成するためのセパレータを介在させて成る積層型の燃料電池本体と、前記セパレータの厚さ方向に貫通する孔を介して燃料系ガス流路、酸化剤系ガス流路にそれぞれ気密に連通する絶縁性のマニホールディングとを具備する燃料電池において、

前記絶縁性のマニホールディングは両面が径方向に対して同一傾斜面に形成され、かつこの傾斜面をセパレータ面側にろう付けもしくは高温接着剤による接合で気密封止されて成ることを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は単位燃料電池を積層構成した燃料電池に係り、さらに詳しくはマニホールディング部の信頼性向上を図った燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 周知のように、燃料電池は、燃料および酸化剤のもつ化学ポテンシャルと、それらの反応による生成物のもつ化学ポテンシャルとの差のうち、ギブス自由エネルギー分を直接電気エネルギーに変換するシステムである。そして、この化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する燃料電池は、たとえば溶融炭酸塩などから成る電解質板（層）を挟んで、両主面側に一対の電極（アノード電極、カソード電極）を配設するとともに、前記両電極側から酸化剤ガスと燃料ガスを分けて供給・接触させ、電解質板中のイオン移動を仲立ちとして電池反応を進め、電解質板中のイオンの流れを電池外部に取り出し、起電力として得ることを基本構成としている。

【0003】 しかしながら、前記単位燃料電池では得られる起電力が低いため、高出力の発電システムとしての利用においては、大容量化に当たって単位燃料電池面積の増大（たとえば $1\text{m} \times 1\text{m}$ ）と、単位燃料電池複数個（たとえば数10～100個程度）を直列に積層して、燃料電池

積層体を構成し、起電部温度を $600 \sim 700^\circ\text{C}$ 程度の高温に保持して動作させることによって、各単位電池の加算出力を得る方式が採られている。

【0004】 図6は、前記燃料電池積層体の要部構造を展開して斜視的に、また図7は前記燃料電池積層体の要部構造を断面的にそれぞれ示したもので、電解質板（層）1の両主面に、アノード電極2aおよびカソード電極2bを配設して成る単位燃料電池3間に、それぞれ集電板4a、4bを介して、セパレータ部材5a、5b、5cを配設し、かつ電気絶縁性を有するマニホールディング（たとえばセラミック製）6を所要のセパレータ5に対し、気密に接続する形に積層した構成を成している。ここで、前記セパレータ5を構成するセパレータ部材5a、5b、5cは、加工性、耐熱性、電解質に対する耐蝕性などの要求から、一般的にステンレス鋼製であり、通常、一方の面側が第1の単位燃料電池3の燃料系ガス流路7a（もしくは酸化剤系ガス流路7b）、他方の面側が第2の単位燃料電池3'の酸化剤系ガス流路7b（もしくは燃料系ガス流路7a）を成すように区分する構成をなしている。また、前記のセパレータ部材5a、5b、5cは、積層方向の燃料系ガス流路もしくは酸化剤系ガス流路としての機能を兼ねマニホールディング6に接続する貫通孔8が厚さ方向に設けられている。なお、前記各セパレータ5同士が機械的な接触によって、電気的に短絡してはならないので、これらと機械的に接続するマニホールディング6には、電気絶縁性が要求される。

【0005】 また、前記燃料系ガス流路7aおよび酸化剤系ガス流路7bは、それぞれ対応するガスを供給・排出するに十分な間隔を保持することが重要である。すなわち、発電に必要な燃料系ガスおよび酸化剤ガスの供給は、単位燃料電池3、3'の積層方向と、単位燃料電池3、3'の面内方向に行われる必要があり、積層方向にはマニホールディング6、面内方向にはセパレータ5が形成するガス流路によって行われる。そして、前記マニホールディング6とセパレータ5の間では、ガスシール性の保持が要求されるので、それらの接合部は一般的に、ろう材もしくは高温接着剤などを用いた接合・封止が行われている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上記説明したように、燃料電池積層体（積層型燃料電池）においては、一般的にマニホールディング6がセラミック製で、セパレータ5が金属製であるため、両者間には温度に対する線膨張係数に大きな差があり、製造時の熱処理過程や燃料電池として機能する過程、すなわち発電時の昇降温過程において、マニホールディング6、セパレータ5、およびろう材や接着剤などの接合剤に、熱応力が発生する。ここで、発生する熱応力が大きい場合には、前記ろう材や接着剤などの剥離やセパレータリングの破壊を生じ易く、また中程度の熱応力発生でも、昇降温過程の繰返しに

【0014】前記構成において、金属製のセパレータ部材5a, 5b, 5cは、加工性、耐熱性、電解質に対する耐蝕性などの要求から、一般的にステンレス鋼製であり、積層方向のガス流路を成す貫通する孔8を具備するとともに、セパレータ5aを仕切り板として、セパレータ5bとの間で単位燃料電池3側への燃料系ガス流路7a（もしくは燃料系ガス流路7b）を、セパレータ5cとの間で単独燃料電池3'側への酸化剤系ガス流路7a（もしくは燃料系ガス流路7a）を形成している。

【0015】そして、本発明においては、前記ガス流路としての機能を兼ねるマニホールディング6' 両端面とセパレータ5面とは、ろう材9aによるろう付け接合・封止されているシールリング10, 10' を介して成されている。すなわち、積層配置された単位燃料電池3, 3' 間、集電板4a, 4bを介して配設され、かつ単位燃料電池3, 3' の電極2a (2b) への、面内方向のガス流路7a (7b) を形成するセパレータ5面に対して、積層方向のガス流路を成す貫通孔8を囲繞する形で、一端側が溶接による溶接線11, 11' の形成で接合・配置されている金属製リング部材10, 10' 面に、前記マニホールディング6' の両端面をそれぞれろう材9aによって接合・封止し構成を採っている。

【0016】この構成例では、金属製リング部材（たとえばステンレス鋼製）10, 10' がセラミック製マニホールディング6' のテーパ面に合わせた接合面を有するように折り曲げ加工してある。このため、発電動作中に電解質板1がクリープ変形を生じ、その厚さが減じてセパレータ5間の距離が減少した場合でも、その距離変化による変形によって吸収されるので、マニホールディング6' の損傷など効果的に回避し得る。

【0017】なお、前記単位燃料電池3, 3' を積層配置し、所要の積層型燃料電池の構成においては、前記金属製リング部材10, 10' とマニホールディング6' とを、ろう材9aによって接合・封止を行った後、セパレータ5間に積層・配置しながら、溶接によってシールリング10, 10' およびセパレータ5との接合を行う手順が好ましい。

【0018】上記のような構成を採る本発明に係る燃料電池においては、金属製セパレータ5に対して、シールリング10, 10' を介してセラミック製マニホールディング6' を接合封止した構成を採っている。従来は、ろう付け過程でマニホールディング6' には、前記線熱膨張差に起因する熱応力を発生するが、熱応力発生は従来の場合（前記図8参照）と大きく異なっている。

【0019】図2 (a)は、前記マニホールディング6' 50

のろう材9aによる封止過程での熱応力発生状態を模式的に示したもので、上下面が周縁方向に下がるテーパ付けセラミック製のマニホールディング6' を、ステンレス鋼（金属）製のリング部材（シールリング）10, 10' 面にろう付けにて接合し、気密に封止するろう付けの過程で、マニホールディング6' とシールリング10, 10' との線膨張係数差のために、等価の外力の概念として矢印A' で示すような熱荷重を発生する。ここで、熱荷重はマニホールディング6' およびシールリング10, 10' が、ともに径方向に傾斜している（テーパ付き）ので、熱荷重の一部はマニホールディング6' 内に圧縮方向の応力を発生することにより打ち消され、残り部分のみがせん断荷重として、マニホールディング6' 作用することになる。したがって、せん断荷重に起因する外周角部（コーナー部）B' の応力発生は、図2 (b)に模式的に示すように、大幅に軽減され、マニホールディング6' に亀裂（クラック）が発生することも解消されて、マニホールディング6' のガスシールについて、高い信頼性が確保される。つまり、燃料電池の運転時（発電時）の昇降温過程の繰り返しによって、マニホールディング6' のガスシール下部など解消（防止しない回避）され、結果的に信頼性の高い発電機能の保持が可能となる。

【0020】なお、前記ではマニホールディング6' およびシールリング10, 10' の接合封止を、ろう付けによって行ったが、たとえば熱硬化型の高温接着剤、例えばセラミック系の接着封止剤など他の接合剤9を用いて接合封止しても同様の作用効果が認められる。

【0021】図3は、前記構成の燃料電池の変形例について、その要部構成を断面的に示したものである。この構成例においては、断面がU形状を成すように折り曲げ加工した金属製リング部材（シールリング）10, 10' を用いた外は基本的に同様な構成を成している。つまり、積層型燃料電池の構成において、マニホールディング6' のガスシール性構造に、前記例示の場合と、その断面形状が異なるシールリング10, 10' を用い、一方の折り曲げ面をセパレータ5の面に溶接もしくはろう付けによって接合封止し、他方の折り曲げ面をマニホールディング6' のテーパ付き面とろう付けもしくは高温接着剤に接合封止した構成を採った他は、前記図1に図示した構成の場合と同様に構成されている。

【0022】そして、このようなマニホールディング6' のガスシール性構造を採った場合も、前記図1の構成例のときと同様に、マニホールディング6' とシールリング10, 10' とのろう付けによる接合封止過程において、熱荷重はマニホールディング6' およびシールリング10, 10' が、ともに径方向に傾斜している（テーパ付き）ので、熱荷重の一部はマニホールディング6' 内に圧縮方向の応力を発生することにより打ち消され、残り部分のみがせん断荷重として、マニホールディング6' 作用するこ

とになる。したがって、せん断荷重に起因する外周角部の応力発生は大幅に軽減され、マニホールドリング6'に亀裂(クラック)が発生することも解消されて、マニホールド部のガスシールについて、高い信頼性が確保される。つまり、燃料電池の運転時(発電時)の昇降温過程の繰返しによって、マニホールド部のガスシール低下など解消(防止ないし回避)され、結果的に信頼性の高い発電機能の保持が可能となる。

【0023】なお、上記第1の発明に係る実施例において、単位燃料電池3、3'、セパレータ5およびマニホールドリング6'を燃料電池に組み立てた後、前記マニホールド部を積層方向に締め付けると、マニホールド部のろう付けの剥離などの防止を図り得るので、マニホールド部のガスシール性の信頼性をさらに向上させることが可能である。

【0024】実施例2

図4は、第2の発明に係る燃料電池のマニホールド部の構成例を、拡大して断面的に示したものである。すなわち、電解質板1を両主面側からアノード電極、カソード電極で挟むように配設した構成の単位燃料電池間に、それぞれ集電板を介して、セパレータ5を配設して成る積層型燃料電池について、電気絶縁性を有し、かつ径方向に(外周側に向かって)上下面が傾斜面を成したセラミック製マニホールドリング6"で、所要のガス流路を形成するため、前記セパレータ5間を気密に接続する形に構成されている。さらに具体的には、前記セパレータ5は、その積層方向のガス流路を成す貫通孔8周辺部を、その貫通孔8を基準にして、同一方向の傾斜面を形成するように折り曲げ加工(たとえば絞り加工)されており、一方、電気絶縁性を有するセラミック製マニホールドリング6"も、予め上下面(両端面)を径方向に(外周側に向かって)傾斜面を形成するように加工されており、これらの傾斜面を互いに対応させて、たとえばろう材9aによるろう付けなどで接合封止した構成を採っている。マニホールドリング6"両端面をそれぞれろう材9aによって接合・封止した構成を採っている。

【0025】上記のような構成を採る本発明に係る燃料電池においても、その運転時に、金属製のセパレータ5に対するセラミック製マニホールドリング6"の接合封止部で、セパレータ群5とマニホールドリング6"の径方向の変形量の差に起因した熱応力がろう付け面に働く。そして、一般的に、ろう付け面方向に働くせん断応力は、ろう付け面の変形方向に当たるマニホールドリング6"の径方向と一致したとき最大となる。これに対して、本発明(第2の発明)では、前記のごとくセパレータ5に対するマニホールドリング6"の接合封止面(ろう付け面)を傾斜させた構成を採り、ろう付け面方向に働くせん断応力がずらされているので、ろう付け面方向に働くせん断応力が低減される。つまり、ろう付け面は、せん断応力によって剥離し易くなり、ガスシール性

が低下するが、本発明に係る燃料電池においては、前記のようにせん断応力が低減される。したがって、容易にろう付け面の剥離が防止ないし回避され、高いガスシールの信頼性を確保でき、また維持(保持)することが可能である。

【0026】なお、前記ではマニホールドリング6"およびセパレータ5の接合封止を、ろう付けによって行ったが、たとえば熱硬化型の高温接着剤を用いて接合封止しても同様の作用効果が認められる。

【0027】図5は、前記構成の燃料電池の変形例について、その要部構成を断面的に示したものである。この構成例においては、断面が凸状を成すように折り曲げ加工した一对の金属製の応力緩和リング12、12'を用いた外は基本的に同様な構成を成している。つまり、積層型燃料電池の構成において、マニホールド部のガスシール性構造に、前記例示の場合に加えて、断面が凸状を成す一对の金属製の応力緩和リング12、12'を用い、この応力緩和リング12、12'を積層的に隣接する配置されたセパレータ5面に、前記マニホールドリング6"の内周面側と外周面側とを挟持可能に溶接もしくはろう付け9aによって接合封止する一方、マニホールドリング6"の傾斜面を对接する前記応力緩和リング12、12'面にろう付けもしくは高温接着剤によって接合封止した構成を採った他は、前記図4に図示した構成の場合と同様に構成されている。ここで、応力緩和リング12、12'は、燃料電池運転時の昇降温過程において、マニホールドリング6"とセパレータ5との線熱膨張差による熱応力を、その変形によって吸収するためにステンレス鋼などの金属で形成されている。

【0028】なお、前記単位燃料電池3、3'を積層配置し、所要の積層型燃料電池の構成においては、前記金属製の応力緩和リング12、12'とマニホールドリング6"とを、ろう材9aによって接合・封止を行った後、セパレータ5間に積層・配置しながら、溶接によって応力緩和リング12、12'とセパレータ5との接合を行う手順が好ましい。

【0029】そして、このようなマニホールド部のガスシール性構造を採った場合も、前記第1の発明の場合と同様に、ろう付けによる接合封止過程あるいは燃料電池運転時において、金属製の応力緩和リング12、12'とマニホールドリング6"との径方向の変形量の差に起因した熱応力がろう付け面に働く。そして、一般的に、ろう付け面方向に働くせん断応力は、ろう付け面の変形方向に当たるマニホールドリング6"の径方向と一致したとき最大となる。これに対して、本発明(第2の発明)では、前記のごとく、セパレータ5を含む応力緩和リング12、12'に対するマニホールドリング6"の接合封止面(ろう付け面)を傾斜させた構成を採り、ろう付け面方向を變形の方向である径方向とずらされるので、ろう付け面方向に働くせん断応力が低減される。つまり、本発

明に係る燃料電池においては、前記のようにせん断応力が低減されるので、容易にろう付け面の剥離が防止ないし回避され、高いガスシールの信頼性を確保でき、また維持（保持）することが可能である。

【0030】さらに、第2の発明においては、マニホールドリリング6''の両端面を同じ方向へ傾斜付け（円錐面状化）した構成としたことにより次のような効果もある。つまり、図4および図5に例示したように、傾斜面を上向きに設置した場合、ガスを下方から各単位燃料電池3、3'に供給する構成を採ると、ガス流路7a、7bの

10 入り口が、供給ガスの上流方向に向いているので、ガス分岐の圧力損失を低減できるし、また各単位燃料電池3、3'から排出されたガスは逆方向に流れるため、ガス合流の圧力損失の低減も図り得る。

【0031】なお、上記第2の発明に係る実施例において、単位燃料電池3、3'、セパレータ5およびマニホールドリリング6''を燃料電池に組み立てるに当たって、位置決めなどし易いし、さらには組み立てた後、前記マニホールド部を積層方向に締め付けると、マニホールド部のろう付けの剥離などの防止を図り得るので、作業性がよ

20 ばかりでなく、マニホールド部のガスシール性の信頼性をさらに向上させることが可能である。

【0032】本発明は上記例示の構成に限定されるものでなく、発明の趣旨を逸脱しない範囲でいろいろの変形を採り得ることは勿論である。

【0033】

【発明の効果】上記したように本発明に係る燃料電池は、組み立て製造過程もしくは運転時の昇降温過程で発生する熱応力の影響が大幅に低減・回避される。つまり、燃料電池の信頼性ないし安全性に多くの影響を及ぼすマニホールドリリングの破壊、ロウ付け・接合封止面のろう材の剥離が容易に防止ないし解消されるので、マニホールド部は信頼性の高いガスシールが常に保持される。したがって、本発明は、製造面で良好な歩留まりを

呈するばかりでなく、発電動作過程での温度変化においても、マニホールド部について信頼性の高いガスシール性が確保されているため、燃料電池は常に安定した機能を呈することが可能なことから、実用上多くの利点をもたらすものといえる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の発明に係る燃料電池の要部構成例を示す断面図。

【図2】(a)は図1の一部を拡大してマニホールド部の熱的な作用を説明するための断面図、(b)はマニホールドリリングの端面角部の熱応力の模式図。

【図3】第1の発明に係る燃料電池の他の要部構成例を示す断面図。

【図4】第2の発明に係る燃料電池の要部構成例を示す断面図。

【図5】第2の発明に係る燃料電池の他の要部構成例を示す断面図。

【図6】従来の積層型燃料電池の要部構成を展開して示す斜視図。

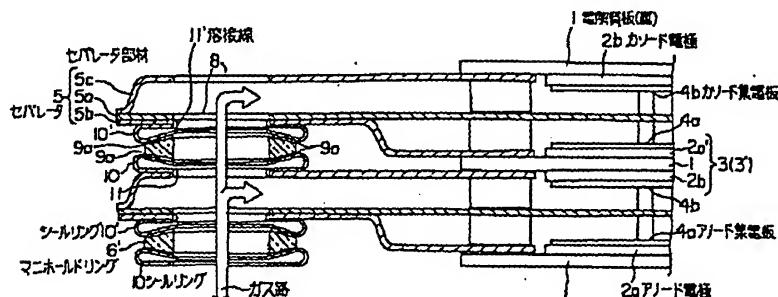
20 【図7】従来の積層型燃料電池の要部構成を示す断面図。

【図8】(a)は図1の一部を拡大してマニホールド部の熱的な作用を説明するための断面図、(b)はマニホールドリリングの端面角部の熱応力の模式図。

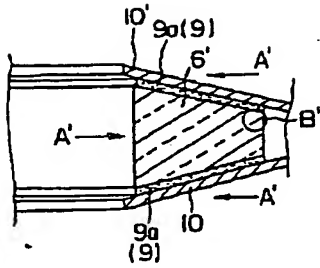
【符号の説明】

1…電解質板（層） 2a…アノード電極 2b…カソード電極 3、3'…単位燃料電池 4a、4b…集電極 5…金属製のセパレータ群 5a、5b、5c…金属製のセパレータ 6、6'、6''…セラミック製のマニホールドリリング 5a…亀裂（クラック） 7a、7b…ガス流路 8…貫通孔 9…接合剤 9a…ロウ材 10、10'…金属製のリング状部材（シールリング） 11、11'…溶接線 12、12'…金属製の応力緩和リング

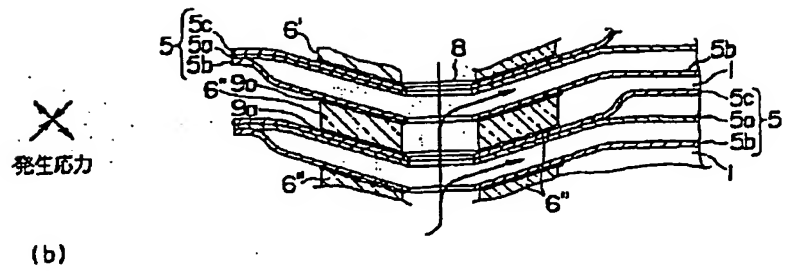
【図1】



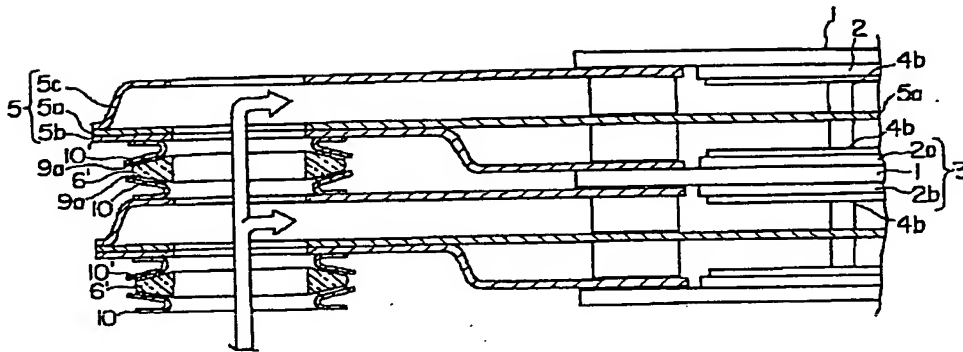
【図2】



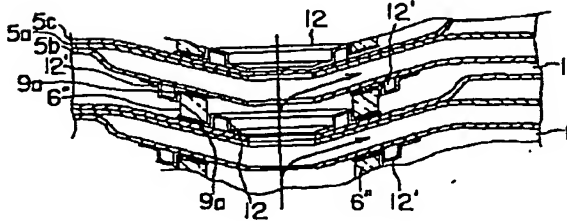
【図4】



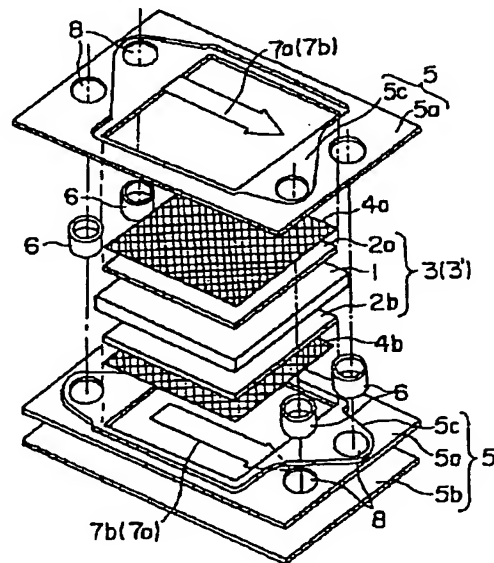
【図3】



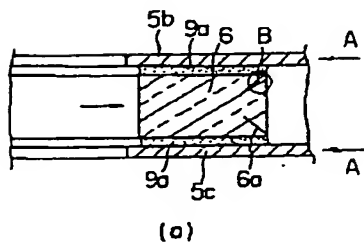
【圖 5】



【図 6】



【图8】



(b)

【図 7】

